

S38,470

10/538470

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願
Rec'd PCT/PTO 09 JUN 2005(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/067166 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 20/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000564

(22) 国際出願日: 2004年1月22日 (22.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-023697 2003年1月31日 (31.01.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人 科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岩村栄治 (IWAMURA, Eiji) [JP/JP]; 〒2140021 神奈川県川崎市多摩

(74) 代理人: 下田 昭 (SHIMODA, Akira); 〒1040031 東京都中央区京橋3-3-4 京橋日英ビル4階 Tokyo (JP).

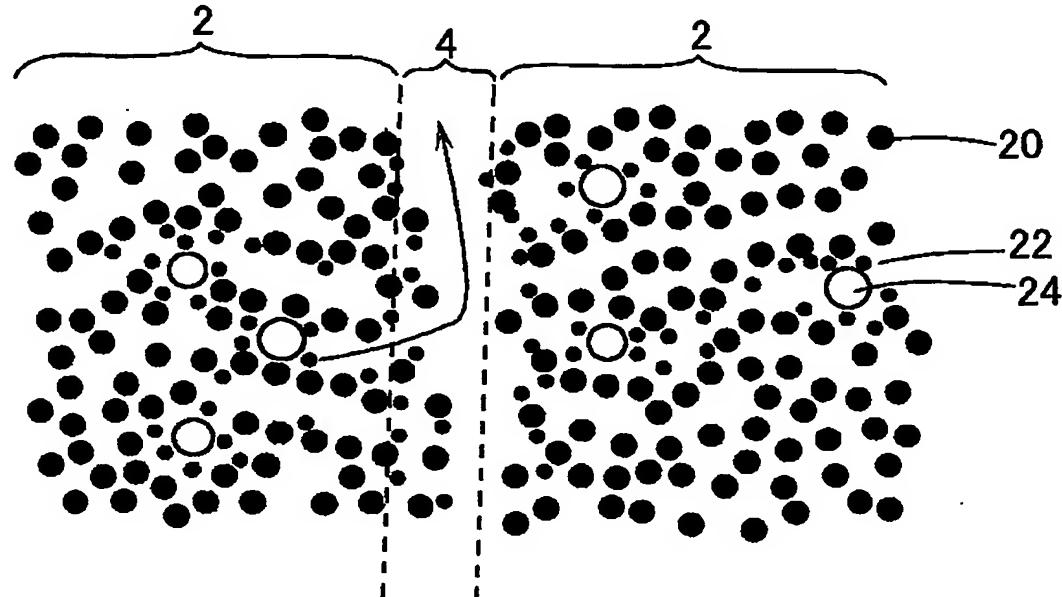
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN STORAGE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54)発明の名称: 水素吸蔵材料及びその製造方法



WO 2004/067166 A1

(57) Abstract: A hydrogen storage material comprising a first region mainly composed of an amorphous carbon containing at least one metal element selected among Ti, Zr, Hf and Y and a second region mainly composed of an amorphous carbon having a density lower than that of the first region is disclosed.

(57) 要約: 水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域と、第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域とを有している。



KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 國際調査報告書

明 細 書

水素吸蔵材料及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、非晶質炭素を用いた水素吸蔵材料及びその製造方法に関する。

背景技術

近年、クリーンなエネルギーとして、燃料電池やヒートポンプ、自然エネルギーの貯蔵等に水素を利用する技術が注目されている。そして、これらの水素利用技術においては、水素の吸蔵と放出を行うために水素吸蔵合金が従来から用いられてきている。ところが、水素吸蔵合金は重量が大きく、また、吸蔵／放出の繰り返しにより材質の劣化が生じたり、水素吸蔵量が低下するという問題（繰り返し特性の劣化）がある。

このことから、最近ではカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバ等の炭素系材料を用い、炭素構造中の結晶欠陥や層構造等に起因する空隙に水素を吸蔵させる技術が検討されている。特に、上記した水素の吸蔵／放出の繰り返し特性の劣化が少ないといわれる非晶質炭素材料が注目されつつある（例えば、特開2001-106516号公報、特開2002-28483号公報参照）。

しかしながら、上記した非晶質炭素材料を用いたとしても、依然として水素の吸蔵／放出の繰り返し特性の改善は不十分であるといわざるを得ない。これは、上記材料の場合、水素の貯蔵サイト（水素が保持されるサイト）と、吸着／放出サイト（貯蔵サイトからの水素の脱着に伴って水素が移動するサイト）とが同一であるため、吸蔵／放出の繰り返しによって炭素構造が破壊等されて変化することに起因すると考えられる。

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、重量当りの水素吸蔵量が大きいとともに、水素の吸蔵放出を繰り返しても特性が劣化しない水素吸蔵材料及びその製造方法の提供を目的とする。

発明の開示

上記した目的を達成するために、本発明の水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする
5 第1の領域と、前記第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域とを有することを特徴とする。

このようにすると、水素化物を生成し易いTi、Zr、Hf、及びY等の金属元素の近傍に水素が貯蔵される一方、水素の脱着に伴う水素の移動は低密度の第2の領域から優先的に行われると考えられ、水素の吸蔵放出を繰り返しても特性
10 が劣化しない。

また、本発明の水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素中に空隙を有していることを特徴とする

このようにすると、水素化物を生成し易いTi、Zr、Hf、及びY等の金属元素の近傍に水素が貯蔵される一方、水素の脱着に伴う水素の移動は空隙を介して優先的に行われると考えられ、水素の吸蔵放出を繰り返しても特性が劣化しない。
15

水素吸蔵材料においては、前記金属元素の含有量は、0.02～30原子%であることが好ましい。

又、前記水素吸蔵材料は膜状をなし、前記第2の領域又は前記空隙は当該膜の
20 厚み方向に延びていることが好ましい。

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、773K以下の温度に保持した基材表面に、前記金属元素を含む非晶質炭素を気相合成により成膜することを特徴とする。

25 本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、プロセスガス圧を1.3332Pa以上とするスパッタリングにより、基材表面に前記金属元素を含む非晶質炭素を成膜することを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の水素吸蔵材料の組織を示す断面斜視図である。

図 2 は、図 1 の部分拡大断面図である。

図 3 は、本発明の水素吸蔵材料の組織のイメージを示す図である。

5 図 4 は、本発明の水素吸蔵材料の組織のイメージを示す別の図である。

図 5 は、本発明の水素吸蔵材料の組織のイメージを示すさらに別の図である。

図 6 は、本発明の水素吸蔵材料の組織のイメージを示す他の図である。

発明を実施するための最良の形態

10 以下、本発明に係る水素吸蔵材料及びその製造方法の一実施の形態について説明する。

図 1 は、本発明の水素吸蔵材料の組織を模式的に示す断面斜視図である。この図において、水素吸蔵材料 10 は、カラム(column：円柱)状の第 1 の領域 2 が多数立設してなり、第 1 の領域 2 同士の間には第 2 の領域 4 が網目状に介在している。ここで、この実施形態では水素吸蔵材料 10 は膜状をなし、第 2 の領域 4 は膜の厚み方向(図 1 の上下方向)に延びている。又、この実施形態では、水素吸蔵材料 10 は気相合成によって成膜されたものとなっている。

20 図 2 は、図 1 の部分拡大断面図である。この図において、第 1 の領域 2 は、炭素原子 20 がランダムに結合した非晶質炭素構造の中に Ti、Zr、Hf、及び Y から選ばれる少なくとも 1 つの金属元素 24 を含んでいる。ここで、非晶質炭素とは、不定形炭素、ダイヤモンドライクカーボン、ガラス状炭素など様々な呼称が与えられているが、これらの用語は明確に区別されている訳ではない。物質的には炭素同士のネットワーク状の結合した固体であって、いわゆる結晶構造のように長距離の周期的原子配列をもたないものである。

25 金属元素 24 は、水素化物を生成し易いものであり、水素吸蔵材料 10 に侵入した水素原子 22 と例えば金属状水素化物や侵入型水素化物を生成することにより、水素吸蔵材料 10 中に水素を多量に貯蔵できるものと考えられる。金属元素は、Ti、Zr、Hf、又は Y であり、これらは単独で含有してもよく、又、2 種以上を含有してもよい。水素吸蔵材料 10 に対する上記金属元素の含有量は、

0.02～30原子%であるのが好ましい。金属元素の含有量が0.02原子%未満であると、十分に水素を貯蔵できない虞があるからであり、含有量が30原子%を超えると、金属元素と炭素原子間で炭化物あるいは炭化物状のクラスターを形成して有効な水素貯蔵サイトとして機能しなくなったり、後述する第2の領域4の形成を阻害する虞があるからである。より好ましくは、金属元素の含有量を1～15原子%とする。

一方、第2の領域4は第1の領域2より低密度の非晶質炭素からなっている。ここで、非晶質炭素とは上記第1の領域2において説明したものと同様である。第2の領域4と第1の領域2との密度の差は特に限定されないが、第2の領域4が第1の領域2より10～40%の割合で低密度であることが好ましい。第2の領域と第1の領域との密度の差が10%未満であると、第2の領域が後述する吸着／放出サイトとして機能しないと考えられ、水素の吸蔵／放出の繰り返し特性が劣化する虞があるからである。また、密度の差が40%を超えると、水素の貯蔵サイトとなる第1の領域の割合が少なくなるので、水素吸蔵量が減少する虞があるからである。

第1の領域と第2の領域との密度の差を測定する方法としては、EELS（電子エネルギー損失分光法）により、密度の高低に応じたエネルギー吸収の差を求める方法が挙げられる。

なお、水素吸蔵材料全体の密度（第1の領域と第2の領域の密度の平均値）は20、金属元素の含有量によっても変化するが、金属元素を含有しない状態では例えば1.4～2.2 g/cm³程度である。又、水素吸蔵材料全体における第1の領域と第2の領域の体積の割合は、特に限定されないが、材料の厚みが1 μm程度の場合、材料の表層部分で第2の領域の体積が第1の領域の体積の20%以下程度である。

25 又、第1の領域2同士の間隔、つまり図2の左右方向における第2の領域4の幅は特に限定されないが、例えば1 nm～数mm程度とすることができます。なお、後述する気相合成により本発明の水素吸蔵材料を成膜した場合には、膜の厚みを厚くするほど、第2の領域の幅が大きくなる。

このように、第2の領域4が第1の領域2より低密度であるので、金属元素2

4 近傍の貯蔵サイトに貯蔵された水素 2 2 は、この貯蔵サイトから脱着して水素吸蔵材料内を移動する際、移動の容易な第 2 の領域 4 を介して移動すると考えられる。そのため、水素の貯蔵サイト（第 1 の領域 2 における金属元素 2 4 の近傍）と、吸着／放出サイト（第 2 の領域 4）とが異なり、水素の吸蔵／放出の繰り返しによる炭素構造の変化が生じにくいと考えられるので、繰り返し特性が劣化しない。さらに、第 2 の領域 4 から水素原子が毛管現象によって水素吸蔵材料内に取り込まれることにより、熱的、物理的な水素の脱吸着を低温（600K程度）で行うことができる。

なお、上記した実施形態では、第 2 の領域 4 が第 1 の領域 2 より低密度である場合について説明したが、第 2 の領域 4 の代わりに空隙が存在する場合も本発明に含まれる。空隙が存在する場合も、第 1 の領域 2 の貯蔵サイトに貯蔵された水素は、移動の容易な空隙を介して水素吸蔵材料内を移動することにより、吸着／放出が行われると考えられるからである。空隙の幅（径）や、第 1 の領域と空隙の体積の割合は、上記した第 2 の領域の場合と同程度であるが、第 2 の領域に比べると空隙の幅や体積比は増加する傾向にある。これは、カラム間の幅が広がるに従い、炭素結合のネットワークで空隙を埋めきれずにすきまができるためと考えられる。又、第 2 の領域と空隙が併存していてもよい。

又、本発明の水素吸蔵材料として例えば後述する気相合成法により成膜し、第 2 の領域（空隙）が膜の厚み方向に延びている場合、水素原子は膜の厚み方向へ脱吸着するので、膜の両面に差圧を設けることにより水素が膜の厚み方向へ侵入し易くなり、水素吸蔵反応を促進させることができる。さらに、加圧雰囲気で膜に水素吸蔵を行わせることによって、水素吸蔵反応を促進させることができる。又、膜状のものを用いる場合、膜を複数積層して使用することができる。

次に、本発明に係る水素吸蔵材料の製造方法の一実施形態について説明する。まず、前記図 1 に示したカラム構造は、気相合成により基板上に対象物（本発明では非晶質炭素）を成膜する際、基板上での気相からの不均一な固相形成に起因して生じることがよく知られている。つまり、一旦、基板への対象物の固相形成が不均一となって固相形成が過度な部分が生じると、以後、この部分に優先的に固相が形成されるので、カラム構造が発達する。

従って、本発明の製造方法においては、気相合成法を用いることが必須となる。そして、このカラム構造を発達させるためには、基板へ付着した対象物原子の移動度 (mobility) を小さくすればよい。つまり、対象物原子の移動度が高いと、基板上で熱的運動をしたり、物理的に基板上に固相形成された原子を跳ね飛ばすので、均一な固相形成が促進され、不均一な固相形成が生じ難くなってしまうからである。

そこで、本発明の製造方法においては、原子の移動度を小さくするべく、気相合成の際の基板温度を低温にするか、又は、スパッタリングを用いた場合にはそのプロセスガス圧を高くする。基板温度を低温にすれば、基板へ付着した対象物原子の熱エネルギーが基板に奪われて移動度も小さくなるからであり、プロセスガス圧を高くすれば、対象物原子が基板へ到達する前にプロセスガスと衝突してエネルギーを失う割合が高くなるからである。

本発明の製造方法における気相合成は、物理的蒸着 (PVD) 法であればよく、例えば真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、イオンビーム蒸着等を用いることができる。又、反応性スパッタリング等、PVD の原理を用いているが一部化学的蒸着を併用した方法を適用することもできる。気相合成に用いる基材の形状、材質は特に限定されないが、例えばシリコン (Si) 基板を用いることができる。又、気相合成に用いるターゲットとしては、非晶質炭素を成膜するための炭素源に金属元素が含まれているものを用いることができる。炭素源としては、例えば焼成グラファイトを用いることができ、これに金属元素のチップを載せたり嵌め込んだものを上記ターゲットとすることができます。

本発明の第 1 の製造方法においては、気相合成の際の基板温度を 773 K 以下とする必要がある。基板温度が 773 K を超えると、上記したカラム構造が十分発達しないだけでなく、非晶質炭素が成膜できなくなるからである。基板温度は、好ましくは 473 K 以下とし、より好ましくは常温以下とする。基板温度の下限値は特になく、基板を 0 ~ 10 °C (273 ~ 283 K) 程度まで水冷したり液体窒素温度 (77 K) 程度まで冷却してもよく、要は成膜装置の性能や製造条件等に応じて適宜基板温度を決定すればよい。

又、スパッタリングを用いる本発明の第 2 の製造方法においては、プロセスガ

ス圧を1. 33322 Pa以上とすることが必要である。ここで、プロセスガスは、スペッタリング装置内でイオン化され、ターゲットに衝突してターゲット原子をはじき出して基板に付着させるものであり、例えばArが用いられる。プロセスガス圧が1. 33322 Pa未満であると、上記した基板上での不均一な固相形成が十分生じず、第2の領域の密度が高くなったり第1の領域同士の間隔が小さくなるため、第2の領域が吸着／放出サイトとして機能しにくくなり、水素の吸蔵／放出の繰り返し特性が劣化しやすくなる。プロセスガス圧は、好ましくは1. 99983 Pa以上とする。但し、プロセスガス圧が高くなり過ぎると成膜が困難となるので、例えば6. 6661 Pa程度を超えないようにするのがよい。

10

<実施例>

1. 水素吸蔵材料の作製

マグнетロンスペッタリング装置を用意し、これにSi基板及びターゲットを設置した。ターゲットとしては、市販の円盤状の焼成グラファイトを炭素源とし、その表面に同心円状に5 mm角のTi、Zr、Hf、又はYの小片を複数個配置したもの用いた。Si基板は銅製の基台に設置され、基台を水冷することにより基板を約10°C(283K)に保った。プロセスガスとしてはArを用い、ガス圧を1. 99983 Paとし、基板上に非晶質炭素膜を2 μm厚まで成膜して水素吸蔵材料(試料)を作製した。Ti小片を用いた場合を実施例1とし、Y小片を用いた場合を実施例2とし、Zr小片を用いた場合を実施例3とし、Hf小片を用いた場合を実施例4とした。なお、水素吸蔵材料中におけるTi(又はZr、Hf、Y)の含有量の調整は、焼成グラファイトの中心からの小片の距離を変化させることで行った。つまり、スペッタリングの際のプラズマ密度の分布は、焼成グラファイトの中心から所定距離だけ離れた位置で最も高くなるので、この位置に近い所に小片を置くほどTi(又はZr、Hf、Y)の含有量が高くなる。

実施例1における組織写真を図3～図6に示す。ここで、図3、図5は膜面方向から見たTEM(透過型電子顕微鏡)像であり、図4は膜面に垂直な方向(膜断面)から見たTEM像である。各図において、白い部分が第2の領域を示し、黒い

部分が第1の領域を示す。TEM像は、日立製作所製電解放射型透過電子顕微鏡（型式：HF-2000）を用いて加速電圧200kVで撮影した。

又、図6は、図5と同じスケールの観察領域におけるTiの分布状態を示すEF（Energy Filter：エネルギーフィルタ）像である。図6において、白い部分が5 Tiの存在する領域である。さらに、EELS（電子エネルギー損失分光法）により、第2の領域の密度と第1の領域の密度の割合を求めた。EF像の撮影とEELS分析は、GATAN社製装置（型式：Gatan Imaging Filter（GIF）model 678）を用いて行った。

EELS測定では、EELS全体のスペクトル強度とゼロロススペクトルの強10 度比を求め、さらにプラズモンロス領域における炭素の $\pi + \sigma$ ピークのシフト量（～1eV程度）を求ることで、第2の領域の密度が第1の領域の密度に対して約10%低いものと見積もられた。また、EF像として、13eVから28eVのエネルギー領域を3eVの幅でエネルギー分解して得られた像を評価した結果、第2の領域の密度が第1の領域の密度に対して約10～40%低いものと見積もられ15 た。なお、図3、図4の組織写真（平面及び断面TEM写真）を画像解析した結果、実施例1において、水素吸蔵材料のうち第2の領域が占める体積割合は約7%と見積もられた。

比較として、ターゲットに焼成グラファイトのみを用い、Ti又はYを水素吸蔵材料中に含有させなかつた試料を得た。これを比較例1とする。又、ターゲットに焼成グラファイトのみを用い、さらに、スペッタリングの際に基板に100Vの直流バイアス電圧を印加することにより、カラム構造を形成させなかつた試料を比較例2とする。ターゲットに焼成グラファイトのみを用い、さらに、プロセスガスとしてAr 80%とメタン20%の混合ガスを用いて、成膜時に水素を約40at%含有させた試料を比較例3とする。水素吸蔵材料中のTi含有量を25 35原子%とした以外は、実施例1と同一条件で成膜した試料を比較例4とする。基板温度を600°C(873K)とした以外は、実施例1と同一条件で成膜した試料を比較例5とする。プロセスガス圧を低圧(0.66661Pa)とした以外は、実施例1と同一条件で成膜した試料を比較例6とする。

2. 初期の水素吸蔵量の測定

上記各試料を真空容器に入れ、0.1 Pa 程度まで真空引きした後、0.3 M Pa で室温の水素ガスに1時間暴露し、水素を吸蔵させた。暴露後の試料の水素吸蔵量を、ラザフォード後方散乱測定装置を用いた E R D A (Elastic Recoil Detection Analysis) 法により測定した。測定は、ヘリウムイオン (He^+) ビームを
5 2300 keV で試料に照射し、散乱角30度でのスペクトルを測定して行った。
なお、E R D A 法は、H F S (Hydrogen Forward Spectrometry : 水素前方散乱法)
ともいわれる。次に、この試料を773 K に昇温し、昇温脱離ガス分析装置（
電子科学製：EMD-WA1400）により水素の脱離開始温度を測定した。

3. 吸蔵／放出の繰り返し特性の測定

10 上記した初期の水素吸蔵量の測定後、同様にして真空引き及び水素暴露をさらに4サイクル行い、合計5サイクルの吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量を E R D A 法により測定した。得られた結果を表に示す。

表

	添加元素	含有量 (重量%)	基板温度 (K)	プロセス ガス圧(Pa)	水素の脱離 開始温度(K)	初期の水素 吸蔵量(at%)	繰り返し後の 水素吸蔵量(at%)
実施例1	Ti	12.5	283	1.99983	600	14.0	13.0
実施例2	Y	3.0	283	1.99983	600	16.0	16.0
実施例3	Zr	8.0	283	1.99983	600	13.6	13.2
実施例4	Hf	26.0	283	1.99983	600	12.5	10.8
比較例1	—	—	283	1.99983	600	2.0	5.0
比較例2	—	—	283	1.99983	不明	0.0	0.0
比較例3	—	—	283	1.99983	850	40.0	0.0
比較例4	Ti	35.0	283	1.99983	不明	0.2	0.1
比較例5	Ti	12.5	850	1.99983	不明	0.0	0.0
比較例6	Ti	12.5	283	0.66661	650	1.2	0.7

表から明らかなように、各実施例においては、初期の水素吸蔵量が高いだけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量も高く（10 atom%以上）、水素の吸蔵／放出の繰り返し特性の劣化を抑制することができる。又、各実施例においては、水素の脱離開始温度も600Kと低く、水素の脱離がし易い。

一方、Ti、Zr、Hf、又はNiを含有しない比較例1の場合と、カラム構造を形成しない比較例2の場合は、いずれも初期の水素吸蔵量だけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量が低い値となっている。又、比較例3の場合は、成膜時に水素を膜中に含有させたが、繰り返し後の水素吸蔵量は同様に低い値となっている。このようなことから、Ti、Zr、Hf、又はNiを含有し、カラム構造を形成させた本発明の優位性が明らかである。

又、Tiの含有量を35原子%とした比較例4の場合は、初期の水素吸蔵量だけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量が低い値となっている。この比較例4では、XRD（X線回折）を行ったところ、含有しているTiが炭化物（TiC）を形成していることがわかった。成膜時の基板温度を850Kとした比較例5の場合と、プロセスガス圧を0.6661Paとした比較例6の場合も、やはり初期の水素吸蔵量だけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量が低い値となっている。

以上の説明で明らかなように、本発明の水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域と、第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域とを有するので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

又、本発明の水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素中に空隙を有しているので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵及び放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、773K以下の温度に保持した基材表面にTi、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を気相合成により成膜するので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の

吸蔵放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、プロセスガス圧を 1. 3 3 3 2 2 P a 以上とするスパッタリングにより、Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なく 5 とも 1 つの金属元素を含む非晶質炭素を成膜するので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

請 求 の 範 囲

1. Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域と、前記第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域とを有することを特徴とする水素吸蔵材料。
5
2. Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素中に空隙を有していることを特徴とする水素吸蔵材料。
3. 前記金属元素の含有量は、0.02～30原子%であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の水素吸蔵材料。
- 10 4. 前記水素吸蔵材料は膜状をなし、前記第2の領域又は前記空隙は当該膜の厚み方向に延びていることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の水素吸蔵材料。
5. Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、773K以下の温度に保持した基材表面に、前記金属元素を含む非晶質炭素を気相合成により成膜することを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。
15
6. Ti、Zr、Hf、及びYから選ばれる少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、プロセスガス圧を1.33322Pa以上とするスペッタリングにより、基材表面に前記金属元素を含む非晶質炭素を成膜することを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。
20

図 1

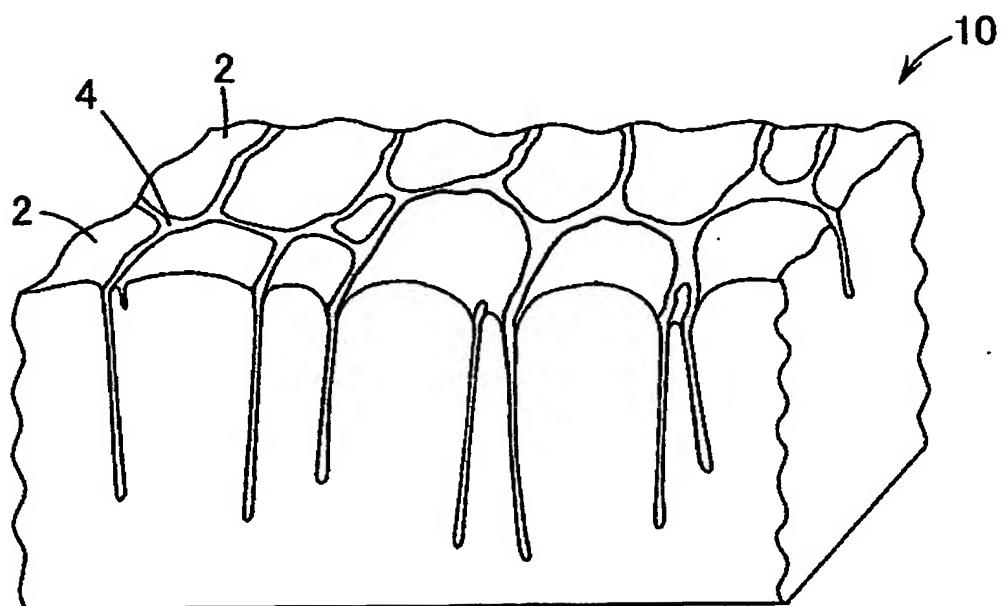
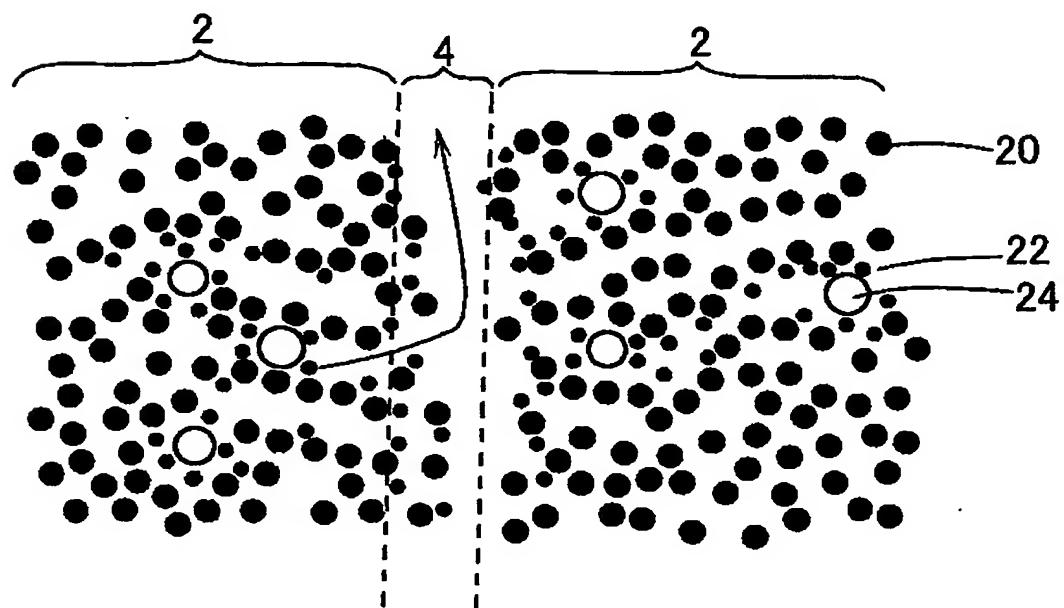
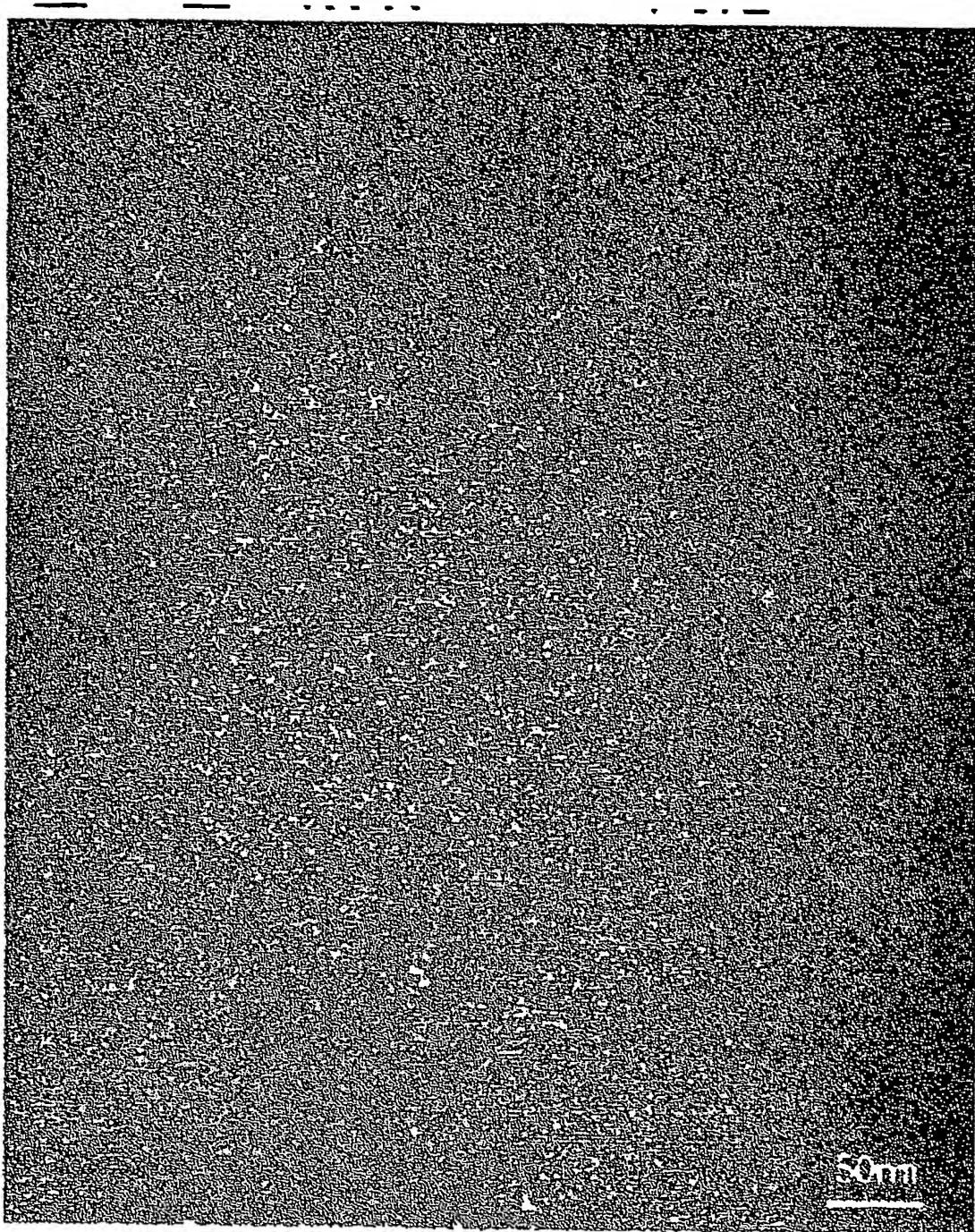


図 2



2/5

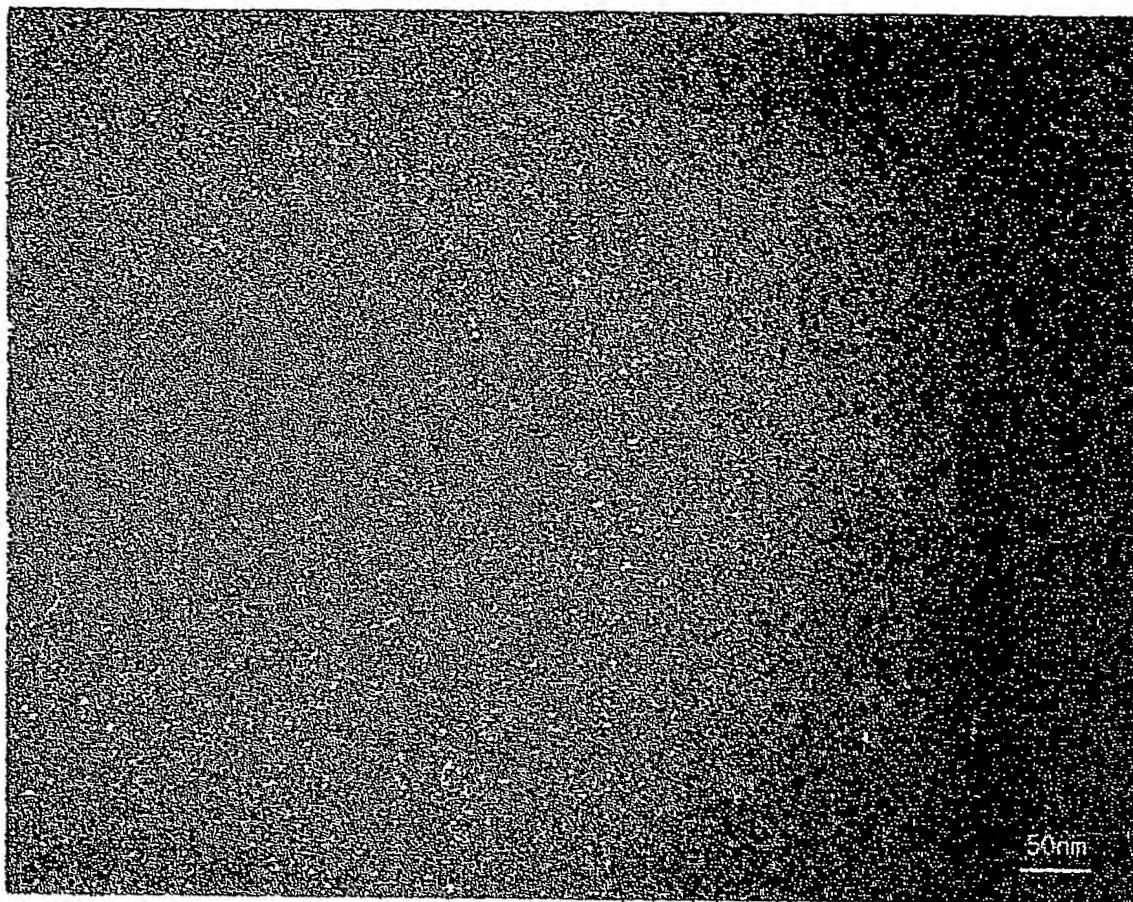
図 3



BEST AVAILABLE COPY

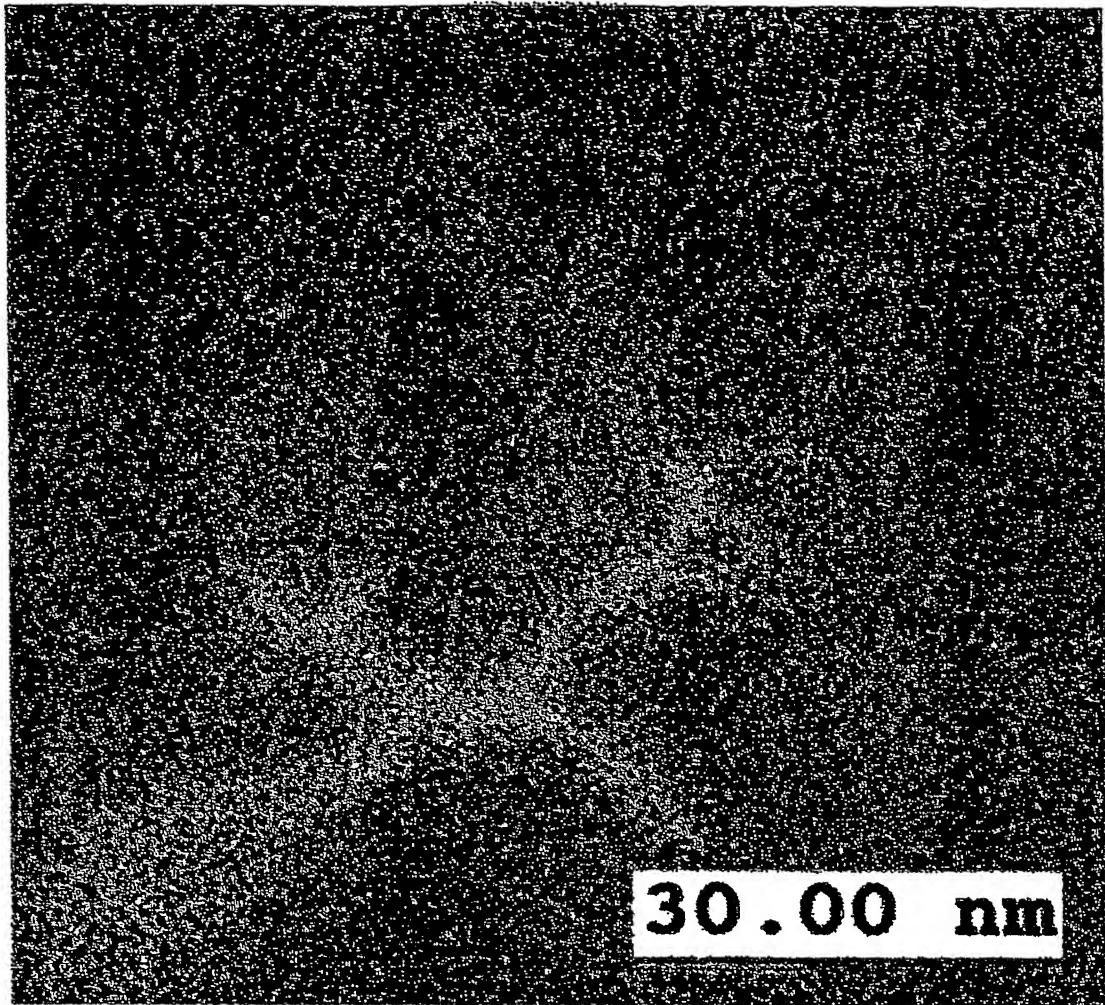
3/5

図 4



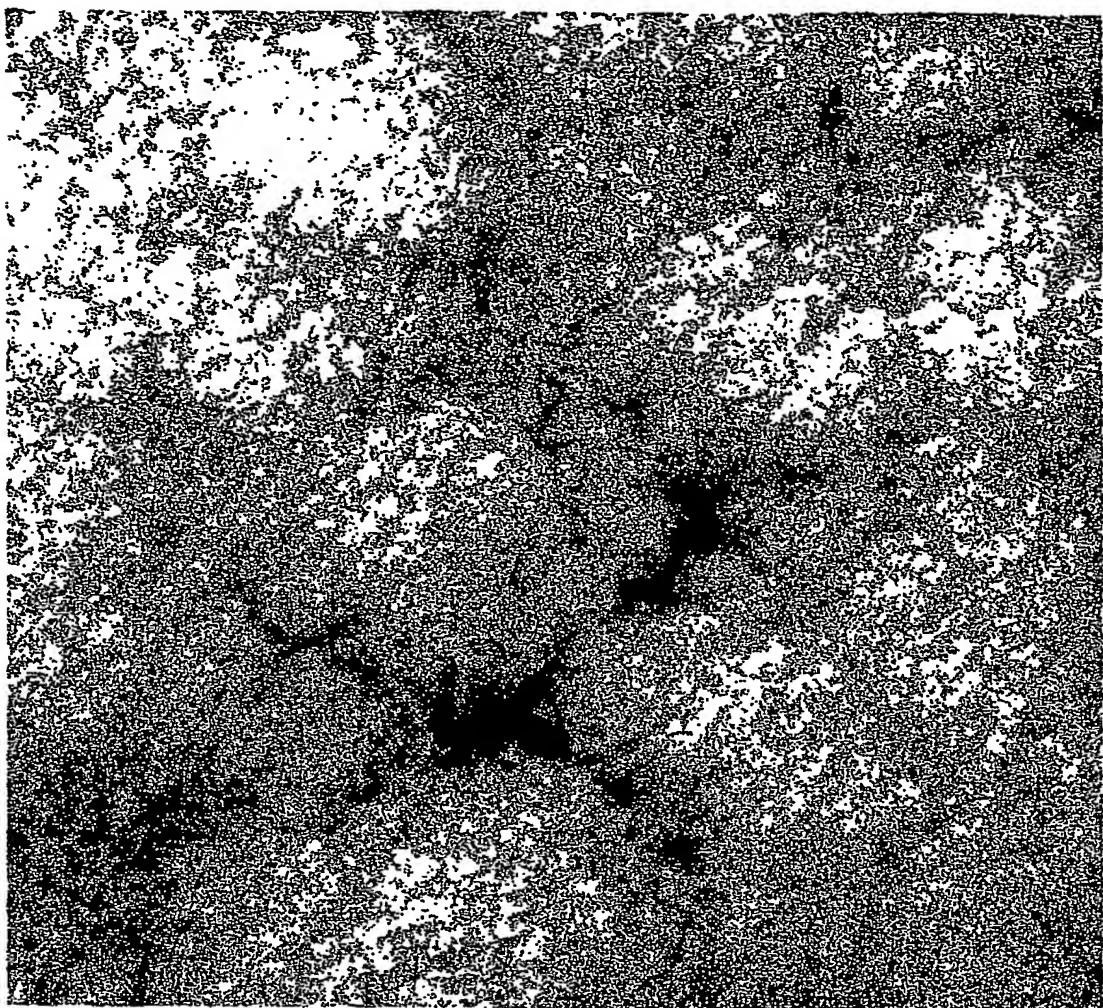
4/5

図 5



5/5

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' B01J20/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' B01J20/20Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/0146624 A1 (GOTO et al.), 10 October, 2002 (10.10.02), Full text & JP 2002-320848 A	1-6
A	US 2002/0096048 A1 (COOPER et al.), 25 July, 2002 (25.07.02), Full text & JP 2002-228097 A & EP 1209119 A2	1-6
P,A	JP 2003-321216 A (Hitachi Powdered Metals Co., Ltd.), 11 November, 2003 (11.11.03), Claims; page 3, Par. No. [0007] to page 5, Par. No. [0014] (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2004 (07.04.04)Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-165701 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 10 June, 2003 (10.06.03), Claims; page 3, Par. No. [0015] to page 4, Par. No. [0035] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' B01J20/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' B01J20/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002/0146624 A1 (GOTO et al), 2002. 10. 10, 全文 & JP 2002-320848 A	1-6
A	US 2002/0096048 A1 (COOPER et al), 2002. 07. 25, 全文 & JP 2002-228097 A & EP 1209119 A2	1-6
PA	JP 2003-321216 A (日立粉末冶金株式会社), 2003. 11. 11, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0007】 -第5頁段落【0014】, (ファミリーなし)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 04. 2004

国際調査報告の発送日

27. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
新居田 知生

4Q 8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P A	JP 2003-165701 A (株式会社豊田中央研究所), 2003. 06. 10, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0015】 -第4頁段落【0035】, (ファミリーなし)	1-6